

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-224579

(43)Date of publication of application : 13.08.1992

(51)Int.Cl. C07D471/04
C07D471/14
C07D471/22
C07D491/147
C07D491/22
C09B 48/00

(21)Application number : 03-089276

(71)Applicant : KOREA ADVANCED INST OF SCI
TECHNOL

(22)Date of filing : 29.03.1991

(72)Inventor : PARK SANG WOO
YU KYONG-HO
KANG YONG-KU

(30)Priority

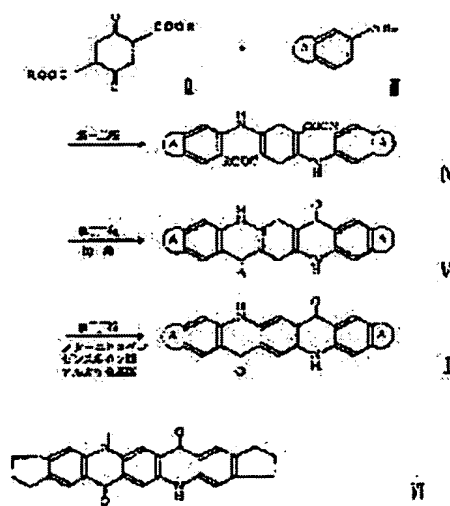
Priority number : 90 9015291 Priority date : 26.09.1990 Priority country : KR

(54) ALPHA-TYPE QUINACRIDONE DERIVATIVE AND PREPARATION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a new α -type quinacridone derivative which is useful as a pigment having excellent hue of red color and brightness.

CONSTITUTION: A compound of formula I (A ring is cyclopentane ring, 1,3- dioxolane ring, indan ring or N-alkylindoline ring). E.g. A compound of formula VI. The preparation of the compound comprises the first stage for preparing a compound of formula IV by reacting a compound of formula II (R is a lower alkyl) with a compound of formula III, the second stage for preparing a compound of formula V by thermally reacting the compound of the formula IV, and the third stage for preparing the compound of the formula I by reacting the compound of the formula V with m-nitrobenzenesulfonic acid alkali metal salt.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-224579

(43) 公開日 平成4年(1992)8月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 471/04	1 1 2 X	8829-4C		
471/14	1 0 1	8829-4C		
471/22		8829-4C		
491/147		7019-4C		
491/22		7019-4C		

審査請求 有 請求項の数4(全 7 頁) 最終頁に続く

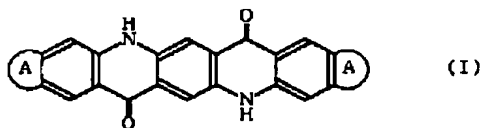
(21) 出願番号	特願平3-89276	(71) 出願人	590002426 財団法人韓国科学技術研究院 大韓民国ソウル特別市城北区下月谷洞39-1
(22) 出願日	平成3年(1991)3月29日	(72) 発明者	朴 尚 雨 大韓民国ソウル特別市城北区下月谷洞39-1
(31) 優先権主張番号	1 5 2 9 1 / 1 9 9 0	(72) 発明者	柳 景 昊 大韓民国京畿道九里市水澤洞301-1
(32) 優先日	1990年9月26日	(72) 発明者	姜 用 求 大韓民国ソウル特別市蘆原区下溪2洞148番地
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)	(74) 代理人	弁理士 津 國 肇 (外1名)

(54) 【発明の名称】 アルファ型キナクリドン誘導体及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 一般式 (I) で示されるキナクリドン誘導体及びその製造方法。

【化13】



(式中、A環はシクロペンタン環、1,3-ジオキサラン環、インダン環又はN-アルキルインドリン環を表す)

【効果】 本発明のキナクリドン誘導体は、優れた赤色系の色相及び鮮明度を有する顔料としては有用である。

(2)

特開平4-224579

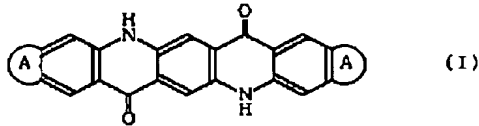
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I) で示されるアルファ型キナクリドン誘導体。

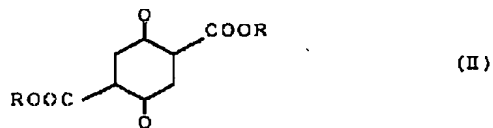
【化1】



(式中、A環はシクロペンタン環、1, 3-ジオキサソラン環、インダン環又はN-アルキルインドリン環を表す)

【請求項2】 一般式 (II) のジアルキル1, 4-ジシクロヘキサジエン-2, 5-ジカルボキシレートと一般式 (III) の芳香族アミン誘導体とを反応させて、一般式 (IV) のジアルキル2, 5-ジアミノ-3, 6-ジヒドロテレフタレート誘導体を製造する第一工程と、

【化2】



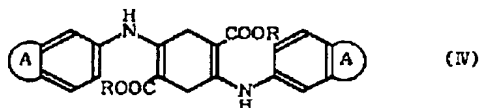
(式中、Rは低級アルキル基を表す)

【化3】



(式中、A環はシクロペンタン環、1, 3-ジオキサソラン環、インダン環又はN-アルキルインドリン環を表す)

【化4】

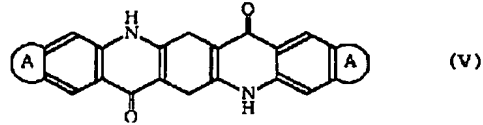


(式中、R及びA環は前述と同じ)

一般式 (IV) の化合物を加熱反応させて一般式 (V) の6,

13-ジヒドロキナクリドン誘導体を製造する第二工程と、

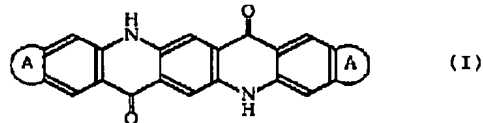
【化5】



(式中、A環は前述と同じ)

一般式 (V) の化合物をメタ-ニトロベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩と反応させて、一般式 (I) のアルファ型キナクリドン誘導体を製造する第三工程、とからなるキナクリドン誘導体の製造方法。

【化6】



(式中、A環は前述と同じ)

【請求項3】 第一工程においてトリフルオロ酢酸を触媒として用いる請求項2の製造方法。

【請求項4】 第二工程においてダウラムAを溶媒として用いる請求項2の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

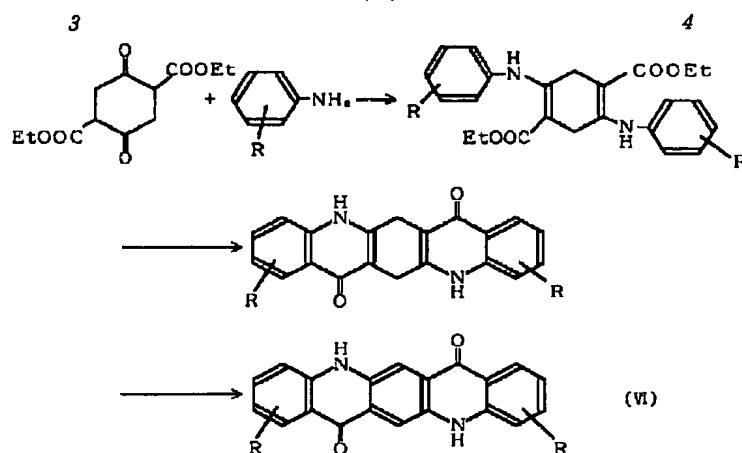
【産業上の利用分野】 本発明は、優れた赤色系の色相及び鮮明度を有する顔料として有用な新規なアルファ型キナクリドン誘導体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 米国特許2821529号、同2821541号、同3287457号及びドイツ特許1253705号各明細書には、一般式 (VI) のアルファ型キナクリドン誘導体が次の方法で製造されることが開示されている。

【0003】

【化7】



(式中、R' は塩素原子、メチル基又は縮合しているベンゼン環を表す)

【0004】この一般式(VI)のアルファ型キナクリドン誘導体は、米国特許2844485号及び2844581号各明細書によれば、キシレン又はジメチルホルムアミド等の溶媒を使用して、ベータ型、ガンマ型、デルタ型の結晶状態の異なる化合物に転換され、これらの形態はX線回折により特定された。しかしながら、これらの誘導体は商業的には充分に望ましくないものであった。

【0005】

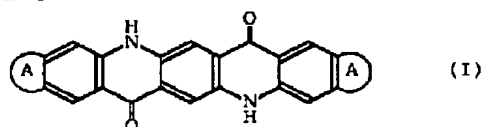
【発明が解決しようとする課題】本発明は、優れた赤色系の色相と鮮明度を有する新規なアルファ型キナクリドン系顔料を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、1又は2個の環が縮合した一般式(I)のアルファ型キナクリドン誘導体である。

【0007】

【化8】



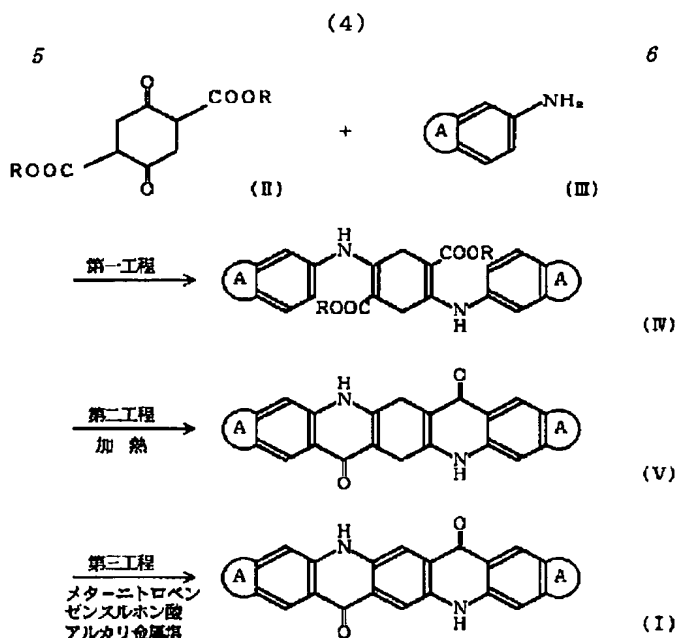
(式中、A環はシクロペンタン環、1,3-ジオキサソラン環、インダン環又はN-アルキルインドリン環を表す)

【0008】A環がシクロペンタン環の化合物はとくに好ましい。インドリン環のN-置換基のアルキル基は、メチル、エチル等があげられ、とくにエチルが好ましい。

【0009】一般式(I)のキナクリドン誘導体は、つぎの反応式に示す方法により製造される。

【0010】

【化9】



【0011】上記、各反応を反応工程別に詳細に説明する。第一工程では、一般式(II)のジアルキル1, 4-ジシクロヘキサジオン-2, 5-ジカルボキシレート

を窒素気流下でトルエン又はキシレンを溶媒として使用し、トリフルオロ酢酸を触媒として使用し、一般式(III)の芳香族アミン誘導体と反応させ、一般式(IV)のジアルキル2, 5-ジアミノ-3, 6-ジヒドロテフレート誘導体を製造する。

【0012】このとき使用する一般式(III)の芳香族アミン誘導体は、5-アミノインダン、3, 4-(メチレンジオキシ)アニリン、2-アミノフルオレン、又は3-アミノ-9-アルキルカルバゾールである。

【0013】第二工程では、一般式(IV)の化合物を、高沸点(250°~257℃)のピフェニル23、5%とジフェニルエーテル76、5%の混合溶液からなる公知のDowtherm Aを溶媒として使用し、窒素気流下で加熱反応させ、一般式(V)の6, 13-ジヒドロキナクリドン誘導体を得る。好ましくは250~257℃で反応させる。

【0014】第三工程では、一般式(V)の6, 13-ジヒドロキナクリドン誘導体を、エタノール、水及び水酸化ナトリウム溶液とメタニトロベンゼンスルホン酸アルカリ金属(例えばナトリウム塩)を使用して酸化し、一般式(I)のアルファ型キナクリドン系誘導体を製造する。

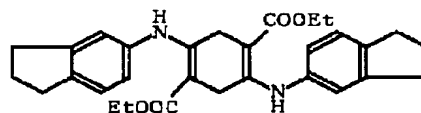
【0015】

【実施例】以下の実施例により、本発明をより詳細に説

明する。実施例中で部は重量部を意味する。

【0016】実施例1(第一工程)

【化10】



【0017】500mlの3口の円底フラスコに温度計、還流冷却器及びディーンスターク噴流管を装着し、トルエン150部を加え、窒素ガスを通過させながらジエチル1, 4-ジシクロヘキサジオン-2, 5-ジカルボキシレート25.6部(0.1mol)を反応槽に加えた後、加熱し溶解した。継続して5-アミノインダン28部を加えて溶解し、触媒としてトリフルオロ酢酸0.5部を加えた後、加熱還流させた。このとき生成する水はディーンスターク噴流管を使用して除去した。2時間後に窒素ガスを通過させながら反応物を徐々に冷却し、メチルアルコール200部を加えた後ろ過し、目的の化合物45部(92.6%)を得た。

【0018】¹H-NMR: δ(CDCl₃)、7.01(m, 6H)、4.10(q, 4H)、3.40(s, 4H)、2.26(t, 8H)、2.18(m, 4H)、1.23(t, 6H)

【0019】実施例2~4

実施例1の方法に準じて表1の一般式(IV)に含まれる化合物を製造した。

【0020】

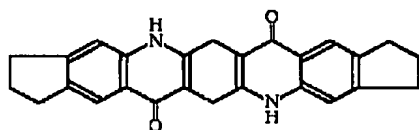
【表1】

表1 (式IVの化合物)

	A環	R	収率 (%)	¹ H-NMR
実施例2	1,3-ジオキサラン環	エチル	91.1	δ (CF ₃ CO ₂ D): 7.16 (s, 6H), 6.31 (s, 4H), 4.53 (q, 4H), 3.91 (m, 4H), 1.54 (t, 6H)
実施例3	インダン環	エチル	91.0	δ (CF ₃ CO ₂ D): 7.36 (m, 14H), 4.33 (q, 4H), 3.85 (s, 8H), 1.36 (t, 6H)
実施例4	N-エチルインドリン環	エチル	90.6	δ (CDCl ₃): 7.89 (d, 4H), 7.36 (m, 10H), 4.76-3.89 (m, 8H), 3.36 (s, 4H), 1.43-1.1 (2t, 12H)

【0021】実施例5 (第二工程)

【化11】



【0022】500mlの3口の円底フラスコに、還流冷却器を装着し、実施例1で得た化合物45部を加え、窒素ガスを通過させながら高沸点のビフェニルとジフェニルエーテル混合溶液270部を加えた後、250～255℃で加熱した。同温度で1.5～2時間攪拌した後、*

* 反応物を窒素ガスを通過させながら冷却した。これにエタノール200部を加えた後ろ過し、目的の化合物28.5部(78%)を得た。

【0023】¹H-NMR: δ (CF₃CO₂D): 78.1 (s, 4H), 5.69 (s, 4H), 3.66 (m, 2H), 3.20 (m, 6H), 2.31 (m, 4H)

20 【0024】実施例6～8

実施例5の方法に準じて表2の一般式(V)に含まれる化合物を製造した。

【0025】

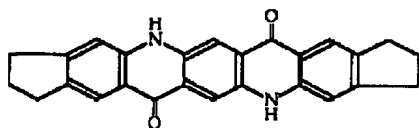
【表2】

表2 (式Vの化合物)

	A環	収率 (%)	¹ H-NMR
実施例6	1,3-ジオキサラン環	75.8	δ (CF ₃ CO ₂ D): 7.53 (s, 2H), 7.13 (s, 2H), 6.07 (s, 4H), 4.43 (s, 4H)
実施例7	インダン環	79.2	δ (CF ₃ CO ₂ D): 7.55 (m, 2H), 4.86 (s, 4H), 3.90 (t, 4H)
実施例8	N-エチルインドリン環	78.7	δ (CDCl ₃): 7.78 (m, 12H), 4.82 (s, 4H), 3.92 (q, 4H), 1.15 (t, 6H)

【0026】実施例9 (第三工程)

【化12】



を加え、数分攪拌後ろ過し、明赤色を帯びた目的の化合物9.5部(95%)を得た。またこの化合物のX線粉末回折法によるデータは表3のとおりである。

40 【0028】

【表3】

【0027】500mlの3口の円底フラスコに還流冷却器を装着し、実施例5で得た化合物10部を加え、エタノール200mlと水25mlに水酸化ナトリウム4部を溶解した溶液を加えた後、室温で20分間攪拌した。これにメタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム塩20部を粉末状態で加えた後、加熱還流した。反応時間は3時間を要した。反応物を3時間後冷却しながら水200部

50

(6)

特開平4-224579

9

10

表3 (実施例9の化合物)

回折角 2θ (度)	平面間隔 (Å)	強さ
5.43	16.25	強い
10.91	8.10	普通
13.36	6.62	強い
15.19	5.82	弱い
17.67	5.01	弱い
18.67	4.75	弱い
21.84	4.06	弱い
23.25	3.82	弱い
24.44	3.64	強い
24.93	3.56	強い

* 【0029】 実施例10~12

実施例9の方法に準じて表4の一般式(I)に含まれる化合物を製造した。またこれらの化合物のX線粉末回折法によるデータは表5~表7のとおりである。

【0030】

【表4】

10

*

表4 (式(VI)の化合物)

	A環	収率(%)	色相
実施例10	1,3-ジオキソラン環	85	青赤色
実施例11	インダン環	90	濃褐色
実施例12	N-エチルインドリン環	93	淡紫色

【0031】

【表5】

表5 (実施例10の化合物)

回折角 2θ (度)	平面間隔 (Å)	強さ
5.65	15.63	弱い
13.48	6.56	強い
14.81	5.97	普通
17.96	4.93	普通
25.12	3.54	強い
26.95	3.31	強い

【0033】

【表7】

表7 (実施例12の化合物)

回折角 2θ (度)	平面間隔 (Å)	強さ
5.13	17.21	弱い
6.43	13.74	普通
10.20	8.65	強い
13.21	6.75	弱い
17.08	5.18	弱い
20.50	4.31	弱い
22.38	3.95	弱い
24.19	3.67	強い
29.20	3.05	強い

30

【0032】

【表6】

表6 (実施例11の化合物)

回折角 2θ (度)	平面間隔 (Å)	強さ
5.26	16.78	弱い
8.39	10.54	普通
13.41	6.59	強い
14.43	6.13	強い
16.45	5.30	普通
23.35	3.80	強い
27.12	3.28	強い

【0034】

【発明の効果】 本発明のアルファ型キナクリドン誘導体(I)は、優れた赤色系の色相及び鮮明度を有する顔料としては有用である。

40

(7)

特開平4-224579

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

C 0 9 B 48/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 7375-4H

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.